

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-128249

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

C07D317/36  
B01D 3/00  
G03F 7/30  
G03F 7/42  
H01L 21/027

(21)Application number : 05-160619

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP &lt;IBM&gt;

(22)Date of filing : 30.06.1993

(72)Inventor : BANTU NAGESHWER R  
BHATT ANILKUMAR C  
KEESLER ROSS W  
PAPATHOMAS KONSTANTINOS  
SINCLAIR TERRY D  
WAGNER JEROME J

(30)Priority

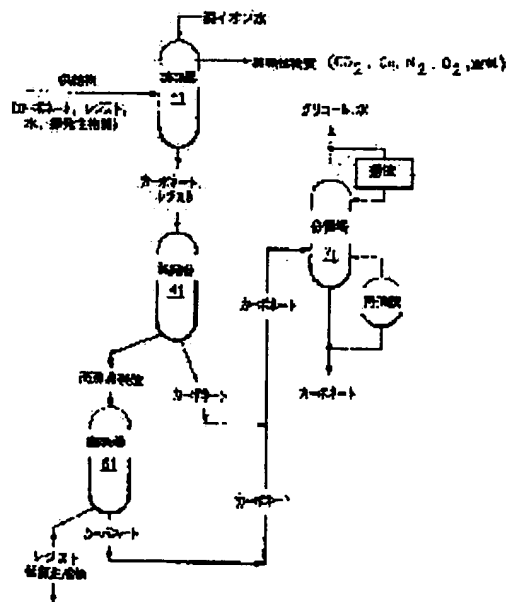
Priority number : 92 925349 Priority date : 04.08.1992 Priority country : US

## (54) PROPYLENE CARBONATE RECOVERY PROCESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a recovery process for cyclic alkylene carbonates such as propylene carbonate from an effluent stream of a process for removing an org. photoresist material from substrates by using a cyclic alkylene carbonate.

CONSTITUTION: In the recovery process, a cyclic alkylene carbonate effluent is fed to a heat exchanger, and separated into (i) water and volatiles and (ii) a cyclic alkylene carbonate. In the process, the concn. of water in the cyclic alkylene carbonate is lowered to a level which is low enough to substantially avoid hydrolysis of the cyclic alkylene carbonate to the corresponding glycol. The dehydrated cyclic alkylene carbonate is evaporated to separate the cyclic alkylene carbonate from high b.p. materials and polymer solids. The dehydrated cyclic alkylene carbonate is separated into (i) a alkylene carbonate fraction and (ii) a photoresist solids fraction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2114366

[Date of registration] 06.12.1996

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128249

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 317/36				
B 0 1 D 3/00	B	9153-4D		
G 0 3 F 7/30		7124-2H		
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 L
		7352-4M		3 6 1 R
審査請求 有 請求項の数14(全 13 頁) 最終頁に続く				

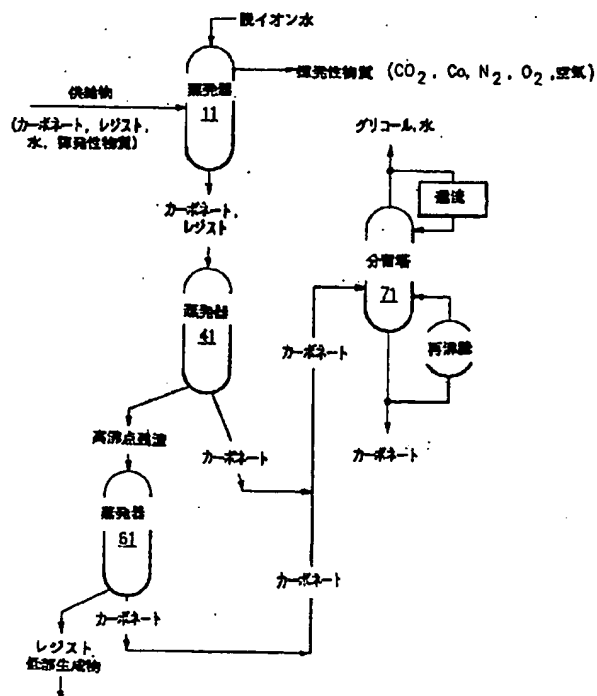
(21)出願番号	特願平5-160619	(71)出願人	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(22)出願日	平成5年(1993)6月30日	(72)発明者	ナゲシュウェル・アール・バントウ アメリカ合衆国 13760 ニューヨーク州 エンディコット ジェンキンズ・ストリート 2101
(31)優先権主張番号	9 2 5 3 4 9	(74)代理人	弁理士 合田 潔 (外1名)
(32)優先日	1992年8月4日		最終頁に続く
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 プロピレンカーボネートの回収方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 環状アルキレンカーボネートで基板から有機フォトレジスト材料を除去する工程の排出物ストリームから、プロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネートを回収する方法を提供する。

【構成】 回収工程で環状アルキレンカーボネート排出物が熱交換器に送られ、(i) 水と揮発性物質、及び(ii) 環状アルキレンカーボネートに分離される。これにより、環状アルキレンカーボネート中の水の濃度が、環状アルキレンカーボネートが加水分解されて対応するグリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルに低下する。脱水された環状アルキレンカーボネートを蒸発させて、環状アルキレンカーボネートを高沸点物質及び重合体固形物から分離する。脱水済みの環状アルキレンカーボネートを、(i) 環状アルキレンカーボネート留分と、(ii) フォトレジスト固形物留分とに分離する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】環状アルキレンカーボネートで基板から有機フォトレジスト材料を除去することによってフォトレジスト材料及び環状アルキレンカーボネート排出物が発生される工程において、排出物ストリームから環状アルキレンカーボネートを回収する方法であって、

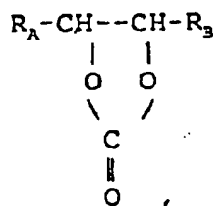
a. 環状アルキレンカーボネート排出物を分離手段に送り、水と揮発性物質を環状アルキレンカーボネートから分離するステップと、

b. 脱水された環状アルキレンカーボネートを回収し、脱水済み環状アルキレンカーボネートを蒸発させて環状アルキレンカーボネートを高沸点物質及び重合体固形物から分離し、そこから環状アルキレンカーボネート留分を回収するステップと、を含む方法。

【請求項2】さらに、前記脱水済み環状アルキレンカーボネートを、高蒸気圧の環状アルキレングリコール留分と低蒸気圧の環状アルキレンカーボネート留分に分離するステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】環状アルキレンカーボネートが、下記の構造を有し、

## 【化1】



上式において、 $R_A$ と $R_B$ はそれぞれ $H-$ と $CH_3-(CH_2)_n-$ からなる群から独立に選び、 $n$ は0から3までの整数であり、 $R_A$ と $R_B$ の少なくとも一方が $CH_3-(CH_2)_n-$ であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】プロピレンカーボネートで基板から有機重合体物質を除去することによってプロピレンカーボネート排出物が発生される工程において、排出物ストリームからプロピレンカーボネートを回収する方法であって、

a. プロピレンカーボネート排出物を分離手段に送り、水と揮発性物質をプロピレンカーボネートから分離するステップと、

b. 脱水されたプロピレンカーボネートを回収し、脱水済みプロピレンカーボネートを蒸発させてプロピレンカーボネートを高沸点物質及びフォトレジスト材料から分離し、そこからプロピレンカーボネート留分を回収するステップと、を含む方法。

【請求項5】さらに、前記脱水済みプロピレンカーボネートを、高蒸気圧のプロピレングリコール留分と低蒸気圧のプロピレンカーボネート留分に分離するステップを含む、請求項4に記載の方法。

2

【請求項6】前記環状アルキレンカーボネートに熱を伝達し、そこから水及び揮発性物質を選択的に揮発させるステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】前記脱水した環状アルキレンカーボネートを回収し、その後に脱水済みの環状アルキレンカーボネートを蒸発させて、それに含まれるフォトレジスト材料から環状アルキレンカーボネートを分離するステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項8】前記脱水済みの蒸発させた環状アルキレンカーボネートを分留手段に供給し、脱水済みの蒸発させた環状アルキレンカーボネートをさらに、高蒸気圧の環状アルキレングリコール留分と低蒸気圧の環状アルキレンカーボネート留分に分離するステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項9】環状アルキレンカーボネート留分回収後、残余の底部生成物を蒸発手段から回収し、その底部生成物を分離手段に送って、そこから環状アルキレンカーボネートを回収するステップを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】前記環状アルキレンカーボネートがプロピレンカーボネートである請求項6、7、8又は9に記載の方法。

【請求項11】プロピレンカーボネートで基板から有機フォトレジスト材料を除去することによってプロピレンカーボネート排出物が発生される工程において、排出物ストリームからプロピレンカーボネートを回収する方法であって、

a. プロピレンカーボネート排出物を熱交換器に送り、熱交換器内の圧力をプロピレンカーボネートの開放式引火点での蒸気圧よりも低く保ち、水と揮発性物質をプロピレンカーボネートから分離して、プロピレンカーボネート中の水の濃度を、プロピレンカーボネートが加水分解してプロピレングリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルに下げるステップと、

b. 脱水されたプロピレンカーボネートを回収し、その後に脱水済みのプロピレンカーボネートを蒸発器中で蒸発させて、プロピレンカーボネートを高沸点物質及び重合体固形物から分離し、そこから (i) プロピレンカーボネート留分と、(ii) プロピレンカーボネート中のフォトレジスト材料を含む重合体固形物留分とを回収するステップと、

c. 蒸発させた脱水済みプロピレンカーボネートをさらに分留手段中で約15トルより低い圧力で高蒸気圧プロピレングリコール留分と、約35トルより低い圧力で低蒸気圧プロピレンカーボネート留分に分離するステップとを含む方法。

【請求項12】前記熱交換器内の温度を160℃より低く保つステップを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項13】前記熱交換器内の圧力を約35トルより低く保つステップを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項14】底部生成物であるプロピレンカーボネート中のフォトレジスト材料をステップbの蒸発手段から回収し、底部生成物を分離して、そこからプロピレンカーボネートを回収するステップを含む、請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、環境と調和する、フォトレジスト材料用の現像剤及び剥離用溶剤に関するものである。具体的には、本発明は、メチルクロロホルム（MCF、1, 1, 1-トリクロロエタン）や塩化メチレン（MC、ジクロロメタン）などの塩素化溶剤の代替品として使用する、プロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネート溶剤に関するものである。プロピレンカーボネートとフォトレジストやはんだマスク材料の低純度の液状組成物が回路板製造工程から回収される。本明細書に記載する本発明によれば、製造工程の低純度の液状生成物を処理して、環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを回収する。

【0002】

【従来の技術】パッケージングにおけるフォトリソグラフィ工程は、トゥンマラ（Tumala）他編 "Microelectronics Packaging Handbook"、Pub. Van Nostrand Reinhold（ニューヨーク）1989年刊のpp.898～903、及びセラフィム（Seraphim）他編 "Principles of Electronic Packaging"、McGraw-Hill Book Company（ニューヨーク）1989年刊の第12章、pp.372～393、及びコンシディン（Considine）他編 "Scientific Encyclopedia"、第6版第II巻、Pub. Van Nostrand Reinhold Company（ニューヨーク）1983年刊のpp.1877～1881に記載されている。これらは、背景技術として本明細書において参照されたい。

【0003】フォトリソグラフィは、プリント回路パッケージングの技術分野で重大な役割を演じている。フォトリソグラフィは、銅を選択的にエッチングしてサブトラクティブに回路を形成すべき領域、または銅を選択的にめっきしてアディティブに回路を形成すべき領域をフォトレジスト薄膜内で画定するのに使用される。

【0004】フォトレジストには、ネガティブとポジティブの2種がある。ネガティブ・フォトレジストは、露光によって、たとえばそれが感光性を有する特定の化学線ですべて十分な時間選択的に露光することによって重合する。次いで、現像剤にさらす。現像剤は、レジストの化学線で露光されなかった領域を溶解する。ネガティブ・レジストの化学線で露光された領域は、架橋によって硬化し、非露光領域よりも現像剤に対する抵抗力が高くなる。

【0005】ポジティブ・レジストはこれと逆の挙動を示す。化学線によってポジティブ・フォトレジストは現像剤に可溶性となり、露光領域が希アルカリ性現像剤に

よって優先的に除去される。

【0006】ポジティブ・フォトレジストは、シリコン・デバイスの製造及びプリント回路板のサブトラクティブ回路形成に広く使用されている。しかし、ポジティブ・フォトレジストは、希アルカリ性水溶液で容易に現像でき、やや濃いアルカリ性水溶液で剥離できるが、高苛性環境及び高温では性能が不十分である。

【0007】一方、ネガティブ・レジストは、銅を所望の場所からエッチングによって除去するのではなく、銅を所望の場所にアディティブにめっきする際に、すなわち無電解めっきまたは無電解めっきと電解めっきによって回路線を設ける際に使用される。

【0008】ネガティブ・フォトレジストは、光活性剤に対する化学線エネルギーの作用によって、重合を開始または支援するのに必要な遊離基またはイオンを形成させることによって架橋する。市販のフォトレジストは、その組成に応じて紫外線、X線、電子線などに対して感受性を持つ。放射線は、エマルジョン・マスクやクロム・マスクなどのマスク中のパターンを通して、密着または投射によってレジストに供給でき、あるいは放射線ビームをラスタ化することができる。

【0009】ネガティブ・フォトレジストは、有機樹脂バインダ、光開始剤/光増感剤及び反応性モノマーを含んでいる。ネガティブ・フォトレジストはまた、任意選択で、充填剤たとえば有機または無機充填剤、防火剤、可塑剤、染料、可撓化剤、熱安定剤、及びパッケージの加工特性を改善するためのその他の添加剤を含んでいる。

【0010】典型的なネガティブ・フォトレジストの組成は、全成分の重量に対してバインダ40～70重量%、モノマー10～40重量%、光開始剤0.5～1.5重量%を含み、合計100%となるものである。

【0011】このような組成の例は、米国特許第4326010号に記載されている（例1）。

【0012】一般にネガティブ・レジストは、米国特許第3469982号、米国特許第4273857号、米国特許第4293635号に記載されているタイプの光重合可能材料、及び米国特許第3526504号に開示されているタイプの光架橋可能化学種である。

【0013】単独でまたは他のものと組み合わせて使用してネガティブ・フォトレジストを形成することのできるモノマーとしては、アクリル酸- $\alpha$ -ブチル、ジアクリル酸-1, 5-ペンタンジオール、アクリル酸-N, N-ジエチルアミノエチル、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸-1, 4-ブタンジオール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸ヘキサメチレングリコール、ジアクリル酸-1, 3-プロパンジオール、ジアクリル酸デカメチレングリコール、ジメタクリル酸デカメチレングリコール、ジアクリル酸-1, 4-シクロヘキサジオール、ジアクリル酸-2, 2-

ジメチロールプロパン、ジアクリル酸グリセロール、ジアクリル酸トリプロピレングリコール、トリアクリル酸グリセロール、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリル酸ペンタエリスリトール、ポリオキシエチル化トリアクリル酸及びトリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ならびに米国特許第3380831号に開示されている同様の化合物、ジアクリル酸-2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、テトラアクリル酸ペンタエリスリトール、ジメタクリル酸-2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリオキシエチル-2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノールAのジ(2-メタクリルオキシエチル)エーテル、ビスフェノールAのジ(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノールAのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、テトラクロロビスフェノールAのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノールAのジ(2-メタクリルオキシエチル)エーテル、テトラプロモビスフェノールAのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラプロモビスフェノールAのジ(2-メタクリルオキシエチル)エーテル、1, 4-ブタンジオールのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ジフェノール酸のジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、トリアクリル酸ポリオキシプロピルトリメチロールプロパン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ブチレングリコール、ジメタクリル酸-1, 3-プロパンジオール、トリメタクリル酸-1, 2, 4-ブタントリオール、ジメタクリル酸-2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、トリメタクリル酸ペンタエリスリトール、1, 2-ジメタクリル酸-1-フェニルエチレン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ジメタクリル酸-1, 5-ペンタンジオール、フマル酸ジアリル、スチレン、ジメタクリル酸-1, 4-ベンゼンジオール、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロペニルベンゼンが含まれる。

【0014】フォトレジスト材料は、上記のモノマーの他に、分子量が少なくとも約300の、遊離基で開始され重合可能な化学種を1種またはそれ以上含むことができる。このタイプのモノマーは、ジアクリル酸のアルキレンまたはポリアルキレングリコール、及び米国特許第2927022号に記載されているものである。

【0015】化学線によって活性化できる、185℃以下では熱的に不活性な遊離基開始剤としては、次に列挙する置換または未置換多核キノンが含まれる；9, 10

-アントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、2-メチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1, 4-ナフトキノ、9, 10-フェナントロキノ、1, 2-ベンズアントラキノ、2, 3-ベンズアントラキノ、2-メチル-1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジクロロナフトキノ、1, 4-ジメチルアントラキノ、2, 3-ジメチルアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ、アントラキノ- $\alpha$ -スルホン酸ナトリウム塩、3-クロロ-2-メチルアントラキノ、レテンキノ、7, 8, 9, 10-テトラヒドロナフタセンキノ、1, 2, 3, 4-テトラヒドロベンズアントラセン-7, 12-ジオン。

【0016】85℃以下の温度で熱的に活性なものも含めて他の有用な光開始剤は、米国特許第2760863号に記載されている。

【0017】光還元性の染料及びその他の還元剤は、米国特許第2850445号、第2875047号、第3097096号、第3074974号、第3097097号、第3145104号に記載されており、また米国特許3427161号、第3479185号、第3549367号に記載されているフェナジン類、オキサジン類、キノン類の染料、ミヒラーのケトン、ベンゾフェノン、水素供与体を含む2, 4, 5-トリフェニルイミダゾリル2量体、及びそれらの混合物も開始剤として使用できる。米国特許第4341860号のシクロヘキサジエノン化合物も開始剤として有用である。さらに、米国特許第4162162号に記載されている増感剤が、光開始剤及び光抑制剤と組み合わせて有用である。

【0018】単独でまたは重合可能モノマーと組み合わせて使用できる重合性バインダとしては、下記のものに含まれる。ポリアクリレート及び $\alpha$ -アルキルポリアクリレートエステル類、すなわちポリメチルメタクリレート及びポリエチルメタクリレート、ポリビニルエステル類、すなわちポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸/アクリル酸ビニル及び加水分解ポリ酢酸ビニル、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン及び共重合体、すなわち無水マレイン酸との共重合体及びエステル、塩化ビニル/デンの共重合体、すなわち塩化ビニル/デン/メタクリレート共重合体及び塩化ビニル/デン/酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル及び共重合体、すなわちポリ塩化/酢酸ビニル、飽和及び不飽和ポリウレタン類、合成ゴム類、すなわちブタジエン/アクリロニトリル、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン、メタクリレート/アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、2-クロロブタジエン-1, 3重合体、塩素化ゴム、及びスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/スチレン・ブロック共重合体、平均分子量が約4, 000

ないし1,000,000のポリグリコールの高分子量ポリエチレンオキサイド、エポキシド類、すなわちアクリレート基またはメタクリレート基を含むエポキシド、コポリエステル類、ナイロンまたはポリアミド類、すなわちN-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジポアミド、セルロースのエステル類、すなわち酢酸コハク酸セルロース及び酢酸酪酸セルロース、セルロースエーテル類、すなわちメチルセルロース、エチルセルロース及びベンジルセルロース、ポリカーボネート類、ポリビニルアセタール類、すなわちポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリホルムアルデヒド類。

【0019】上記に列挙した重合体バインダの他に、米国特許第3754920号に記載されているような粒子状シクナ、すなわちシリカ、粘土、アルミナ、ベントナイト、カオリナイトなどが使用できる。

【0020】フォトレジストの水溶液による現像が望ましい場合、バインダは、組成物を水性現像液中で処理可能にするのに十分な酸性その他の官能基を含むべきである。適当な水溶液処理の可能なバインダとしては、米国特許第3458311号及び同第4273856号に記載されているものがある。アミノアルキルアクリレートまたはメタクリレート、酸性の膜形成性モノマー、及び米国特許第4293635号に記載されているようなアルキルまたはヒドロキシアルキルアクリレートを含めることができる。

【0021】通常、感光性組成物の貯蔵中の安定性を高めるために、熱重合抑制剤を加える。このような抑制剤には、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル置換及びアリール置換のヒドロキノン及びキノン類、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、樹脂酸銅、ナフチルアミン、β-ナフトール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン及びジニトロベンゼン、p-トルエキノン及びクローラニルがある。また米国特許第4168982号に記載されているニトロ組成物も熱重合抑制剤として有用である。

【0022】レジスト・イメージの可視性を高めるために染料及び顔料を加えてもよい。ただし、使用する着色剤は、使用する化学線に対して透過性をもつべきである。

【0023】そのような感光性組成物の例が、米国特許第4693959号の表1に記載されている。

【0024】こうした処方を調製する際に、一般に、常圧で揮発性の不活性溶剤を使用する。その例としては、アルコール類及びエーテルアルコール類、エステル類、芳香剤、ケトン類、塩素化炭化水素、脂肪族炭化水素、その他の溶剤、たとえばジメチルスルホキシド、ピリジン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジシアノシクロブタン、1-メチル-2-オキシヘキサメチレンイミン、及び溶液を得るのに必要な様々な比率によるこれら

の溶剤の混合物がある。コーティングが支持ファイルに粘着するのを防止するための粘着防止剤を含めることもできる。

【0025】ある種の重合体では、被膜または被覆に可撓性を与えるために固体または液体の可塑剤を加えることが望ましい。適当な可塑剤が米国特許第3658543号に記載されている。好ましい液体可塑剤はノリルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールである。好ましい固体可塑剤はN-エチル-p-トルエンスルホンアミドである。

【0026】光結像可能組成物ははんだマスクとしても利用される。そのような応用例では、光結像可能組成物を使用する際には、それをプリント回路板に塗布し、続いてフォトリソグラフィ技術によって他のものをマスクしながら回路板上の様々な下部フィーチャを露出させる。はんだ付け工程中にはんだが露出した下部構成要素上に付着する。はんだマスク材料を、適当な方法、例えばカーテン・コーティングによって塗布できるような処方にする必要がある。エポキシ類を使用する多数のものも含めて、適当な光結像可能組成物は、米国特許第4279985号、第4458890号、第4351708号、第4138255号、第4069055号、第4250053号、第4058401号、第4659649号、第4544623号、第4684671号、第4624912号、第4175963号、第4081276号、第4693961号、第4442197号に記載されている。

【0027】最近になって、改良型のカチオン性光結像可能はんだマスクが、本出願人に譲渡された米国特許第5026624号に記載されている。同明細書を本明細書において参照されたい。実際に米国特許第5026624号は、エポキシを主体とする改良型の光結像可能なカチオン性重合可能コーティング材料を教示している。

【0028】ネガティブ・レジストを処理する際、結像済み被膜の非露光領域は通常、スプレイ形の現像液の作用によって数分以内にプリント回路板または基板の表面から除去される。フォトレジスト組成物の種類に応じて、現像液は、単純な有機溶剤、無機塩基の水溶液、あるいは米国特許第3475171号に記載のように、有機溶剤と塩基水溶液を組み合わせ形成した半水性現像剤とすることができる。

【0029】メチルクロロホルム(MCF、1,1,1-トリクロロエタン)及び塩化メチレン(MC、ジクロロメタン)が、電子実装技術及びその他の技術で、通常なら化学的攻撃に対して抵抗力のあるいくつかのフォトレジストを現像し除去するために広く使用されている溶剤である。

【0030】アディティブ法で使用される高度にアルカリ性の無電解銅メッキ浴は、フォトレジストにとって厳しい環境をもたらす。一般に、化学的に比較的不活性な

レジストは塩化メチレンなどの有機溶剤中で除去できる。それほど厳しくない環境では、水溶液で現像可能なフォトレジストで十分であろう。しかし、有機溶剤で現像可能なレジストが、無電解銅環境及びプリント・バンド及び薄膜技術で、デュポン社のリストンT-168などアクリレートを主体とするレジスト及びデュポン社のVacrel 700及び900シリーズなどの溶剤処理済みはんだマスクと共に引続き使用されている。この環境では、水性レジストが損傷を受けやすい。

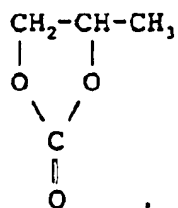
【0031】1, 1, 1-トリクロロエタン及び塩化メチレンの使用は、地球のオゾン層の減少に対する気状ハロゲン化炭化水素の影響に関する環境問題上の関心、及び大気中への発ガン性の疑いのある物質の排出に関する関心の増大に伴って不都合になってきた。いくつかの国ではその完全撤廃を目標として設定している。しかし、水溶液で現像可能なレジストの使用が実用的でない製造工程は依然として沢山ある。

【0032】したがって、当業界では、1, 1, 1-トリクロロエタン及び塩化メチレンの代替品となる有機溶剤を探し続けている。新しい溶剤は、可燃性、毒性、溶解力、貯蔵寿命、廃棄物処理、リサイクル可能性、組成の簡単さ、及び広範囲のレジストとの相溶性に関して特定の製造要件及び環境要件を満たさなければならない。

【0033】リストン・フォトレジストを剥離するための代替溶剤は、Research Disclosure, 1989年6月、p.302に所載の著者不明の論文にも記載されている。

【0034】当技術分野では、1, 1, 1-トリクロロエタン及び塩化メチレンに代わる環境にやさしい代替品を実現するための試みが以前から報告されている。しかし、どの参考文献にも、同時係属の米国特許出願第07/781541号(特願平4-234866)に記載されている簡単に環境にやさしい常温現像剤及び剥離剤は記載されていない。同特許出願は、現像剤及び剥離剤として4-メチル-1, 2-ジオキソラン-2-オン(プロピレンカーボネート、メチルエチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート)を使用することを記載している。この物質は、下記の化学式2で表される構造をもつ。

【化2】



【0035】上記出願明細書は、リストンT-168やポリメチルメタクリレートなどアクリレートを主体とするフォトレジスト及びVacrel 700及び900シリーズなどの溶剤処理済みはんだマスクを現像及び剥離するのに使用されるハロゲン化炭化水素現像剤及び剥

離剤の代替品としてこれを使用することを記載している。

【0036】上記の米国特許出願第07/781541号(特願平4-234866)は、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(BLO)、ベンジルアルコール(BA)のうちから選択された高沸点溶剤中で放射線で露光済みのレジストを現像することを記載している。この工程は約24ないし45℃で約0.5ないし12分間行われ、通常はそれに続いて熱湯洗浄、冷水洗浄、脱イオン水洗浄、水道水洗浄または低沸点の代替溶剤による洗浄を行って過剰の現像剤を除去する。

【0037】上記の米国特許出願第07/781541号(特願平4-234866)の溶剤は高沸点溶剤であるが、リストン型フォトレジストの現像用の従来技術の一般的現像剤は低沸点溶剤である。メチルクロロホルム(MCF)、メチルエチルケトン(MEK)、キシレンまたはそれらの混合物などの低沸点溶剤の使用は、塩化メチレンによる剥離工程と類似している。

【0038】それとは対照的に、高沸点溶剤、すなわちn-メチルピロリドン(NMP)、γ-ブチロラクトン(BLO)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、及びプロピレンカーボネート(PC)は、続いて相溶性のある溶剤または水による洗浄ステップを施さなければならない。さらに、MCに匹敵する溶解時間を得るためには、剥離中の温度を50℃と100℃の間に維持する必要がある。さらに、生成物の品質と高いスループットを得るために、剥離中にブラッシングが必要である。しかし、ブラッシングをこうした比較的高い温度と併用すると、可溶化したフォトレジスト重合体及び固体のフォトレジスト重合体ならびにモノマー、添加剤、開始剤、界面活性剤、染料、その他の成分を含有するフォトレジスト生成物が除去される。これらの成分を以下では「フォトレジスト生成物」及び「フォトレジスト固形物」と総称する。

【0039】したがって、リサイクル及び再使用のため、フォトレジスト材料からプロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネート溶剤を分離回収する、低コストの方法が明らかに必要とされている。

【0040】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主目的は、プロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネートをリサイクルして再使用するための、簡単で低コストの方法を提供することにある。

【0041】本発明の他の目的は、環状アルキレンカーボネートが加水分解されて対応するグリコールになる、たとえばプロピレンカーボネート及びその同族体が加水分解されてプロピレングリコール及びその同族体になるのを最小限に抑えながら、フォトリソグラフィ工程の廃棄物ストリームから環状アルキレンカーボネートを、たとえばプロピレンカーボネートをリサイクルして再使用

することにある。

【0042】本発明の他の目的は、燃焼及び爆発の危険が最小となる温度及び圧力条件でカーボネートを回収し、特別な構造の必要をなくすことにある。

【0043】

【課題を解決するための手段】本発明は、米国特許出願第07/781541号(特願平4-234366)に記述されているタイプの非毒性溶媒を回収することに関する。上記特許出願の溶媒は高沸点溶媒である。これとは対照的に、リストン型フォトレジストの現像用の従来技術の一般的現像剤は、低沸点溶媒である。

【0044】米国特許出願第07/781541号(特願平4-234366)の高沸点溶媒、すなわちn-メチルピロリドン(NMP)、γ-ブチロラクトン(BLO)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、及びプロピレンカーボネート(PC)を用いて有機重合体被膜を現像及び剥離するには、その後に相溶性のある溶媒または水による洗浄ステップが必要である。このため、環状アルキレンカーボネート溶媒が、洗浄ステップ中に導入される溶媒または水で汚染され、その回収が厄介になる。

【0045】さらに、ハロゲン化溶媒に匹敵する重合体溶解時間を得るためには、剥離中の温度を約50℃以上、一般に約50℃と100℃の間に維持する必要がある。このため、環状アルキレンカーボネート溶媒が分解され、分解生成物が形成されるので、その回収がさらに厄介になる。

【0046】しかし、これらの問題は、本明細書に記載する、プロピレンカーボネートの回収方法によって解決される。本明細書に記載する方法によれば、プロピレンカーボネートを使用して有機重合体物質を含むフォトレジスト材料を基板から除去する工程の排出物ストリームからプロピレンカーボネートが回収される。

【0047】排出物ストリームは、環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートと、その加水分解生成物であるグリコール、たとえばプロピレングリコールと、水と、溶解した重合体、重合体固形物、界面活性剤、染料、光開始剤及びそれらの破片などのフォトレジスト生成物を含む。回収工程では、このプロピレンカーボネート排出物を、縦管型熱交換器型蒸発器などの第1分離段に送って、(i)水及び揮発性物質と、(ii)プロピレンカーボネートとに分離する。これによって、プロピレンカーボネート中の水の濃度が、プロピレンカーボネートがさらに加水分解してプロピレングリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルまで下がる。ここで、水及び揮発性物質を、選択的に揮発させるには、プロピレンカーボネートを加熱する。分離手段内の温度は160℃よりも低く保ち、全圧は35トルよりも低く保つ。より好ましくは、分離手段内の温度は、プロピレンカーボネートの開放式引火点より低く(132℃より低く)保つ。回収されるプロピレンカーボネート

ト留分は、水の含有量が0.1重量%未満である。

【0048】脱水されたプロピレンカーボネートを、次にたとえばぬぐい膜式蒸発器などで蒸発させて、プロピレンカーボネートを高沸点のフォトレジスト材料及び重合体固形物から分離する。この段階で脱水済みのプロピレンカーボネートは、(i)プロピレンカーボネート留分と(ii)フォトレジスト材料留分とに分離される。このフォトレジスト材料留分は、プロピレンカーボネート中にフォトレジスト材料を含んでいる。蒸発器内の圧力は約25トルより低く保ち、温度は120℃よりも低く保つ。蒸発器の頂部でプロピレンカーボネートを、底部でプロピレンカーボネート中のフォトレジスト材料を回収する。さらに、底部生成物を分離手段に送り、そこからプロピレンカーボネートを回収することもできる。

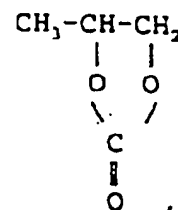
【0049】プロピレンカーボネート留分は、さらに分留手段で高蒸気圧のプロピレングリコール留分と低蒸気圧のプロピレンカーボネート留分に分離される。分離手段の頂部圧は約15トルより低く保ち、底部圧は約35トルより低く保つ。ここで、水含有量が0.03重量%未満で、フォトレジスト材料を実質的に含まない分留生成物を得る。

【0050】

【実施例】フォトレジスト材料の薄膜、層または被膜を除去する際に、比較的高純度のプロピレンカーボネートを現像剤または剥離剤あるいはその両方として使用する場合、上流側の工業工程から汚れたプロピレンカーボネートが排出される。この汚れたプロピレンカーボネートは、可溶化した重合体と分散した固体の重合体を含んでいる。本発明の一実施例では、重合体はフォトレジスト、たとえばデュポン社のリストンなどアクリル酸及びアクリル酸エステルから形成されるネガティブ・レジストであり、排出物は、現像ステップと剥離ステップの一方または両方の排出物である。除去されたフォトレジスト材料は、可溶化した重合体または分散した重合体ならびにモノマー、溶媒、界面活性剤、開始剤、開始剤の破片、染料などを含み、本明細書ではこれらの成分を「フォトレジスト材料」及び「固形物」と総称する。

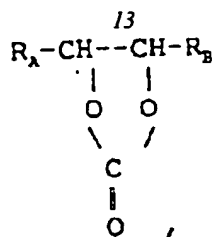
【0051】本発明を、下記の化学式3で表されるプロピレンカーボネートについて説明し図示するが、もちろん、下記の化学式4で表されるプロピレンカーボネートの同族体である高級環状アルキレンカーボネートも使用できる。

【化3】



【化4】





【 0 0 5 2 】 上式で、 $R_A$  及び  $R_B$  は短鎖のアルキル基である。短鎖アルキル基の例は  $CH_3-(CH_2)_n-$  であり、 $n$  は  $R_A$  と  $R_B$  で独立な 0 から 3 までの整数である。さらに、この環状アルキレンカーボネートの蒸気圧は、

分留または分離するのに十分な高さでなければならない。【 0 0 5 3 】 重合体がアクリル酸-アクリル酸エステル型のフォトレジストであり、溶剤がプロピレンカーボネートである本発明の実施例では、フォトリソグラフィ工程の排出物は、( i ) 約 5 0 重量%以上、通常は約 9 6 ないし 9 9 重量%のプロピレンカーボネートと、( ii ) 最高で約 4 0 重量%まで、通常は約 0 . 2 ないし 1 . 0 重量%の「フォトレジスト材料」または「固形物」、すなわち分散した固形重合体及び溶解した可溶性重合体と、( iii ) 最高で約 5 重量%まで、通常は約 0 . 1 ないし 0 . 5 重量%のプロピレングリコール、すなわちプロピレンカーボネートの加水分解生成物と、( iv ) 最高で約 5 重量%まで、通常は約 0 . 1 ないし 2 . 5 重量%の水を含む。以上の重量%の値を合計すると 1 0 0 % になるはずであるが、他の不純物が存在する場合は合計が 1 0 0 % に満たないこともある。

【 0 0 5 4 】 環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを現像剤または剥離剤として再使用するためにリサイクルするには、高純度の環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを回収する必要がある。高純度のプロピレンカーボネートとは、一般に、固形物を実質上含まず、水の含有量が 0 . 1 重量%未満、好ましくは 0 . 0 5 0 重量%未満、プロピレングリコールが、0 . 0 5 重量%未満（白金-コバルト標準を基準として、カラー値 2 0 A P H A 未満であることによって証明される）である、プロピレンカーボネート生成物を意味する。

【 0 0 5 5 】 図 1 及び図 2 は、プロピレンカーボネートを使って有機フォトレジスト材料を基板から除去する工程の排出物ストリームから、プロピレンカーボネートを回収する工程の流れ図である。この排出物ストリームは、プロピレンカーボネート、水及びフォトレジスト材料固形物からなる水性プロピレンカーボネート排出物である。

【 0 0 5 6 】 図 1 及び図 2 に示した回収プロセスでは、排出物、たとえばプロピレンカーボネート排出物を脱水装置すなわち第 1 分離段 1 1 に供給する。これは、図 3 に示すような、短管形縦型熱交換器型蒸発器でよい。この第 1 分離段で、排出物ストリームは( i ) 第 1 分離段 1 1 の上端から排出される水と揮発性物質からなる気体

14

ストリームと、( ii ) 液体プロピレンカーボネート・ストリームの 2 つの流れに分離される。

【 0 0 5 7 】 この第 1 段の分離で、環状アルキレンカーボネート中の水の濃度が、カーボネートが加水分解して対応するグリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルに下がる。プロピレンカーボネートの場合、プロピレンカーボネート中の水の濃度が、プロピレンカーボネートが加水分解されてプロピレングリコールになるのを実質上避けるのに十分な低いレベルに下がる。熱交換器型蒸発器 1 1 などの第 1 段分離装置では、熱交換器内の全圧をプロピレンカーボネートの開放式引火点でその蒸気圧より高く保つ。プロピレンカーボネート中に 0 . 1 重量%の水を含む工程ストリームの場合、これは、工程ストリームの温度をプロピレンカーボネートの開放式引火点より低く保つことに相当する。すなわち、工程ストリームは約 1 3 2 °C より低く保たれ、全圧は約 2 5 トルより低く保つことが好ましい。

【 0 0 5 8 】 第 1 分離段の底部生成物は、脱水されたプロピレンカーボネートであり、( i ) 約 9 6 ないし 9 9 重量%のプロピレンカーボネートと、( ii ) 約 0 . 2 ないし 0 . 5 重量%の「固形物」すなわち分散した固体重合体及び溶解した可溶性重合体と、( iii ) 約 0 . 1 ないし 0 . 5 重量%のプロピレングリコールと、( iv ) 約 0 . 0 8 ないし 0 . 1 0 重量%の水を含み、合計濃度が 1 0 0 重量%となるものが好ましい。

【 0 0 5 9 】 第 1 段分離 1 1 からの脱水されたプロピレンカーボネートは、第 2 段分離 4 1 でさらに分離され、たとえば蒸発によって高沸点物質及び重合体固形物からプロピレンカーボネートが分離される。第 2 段分離は、図 4 に示す形式のぬぐい膜式蒸発器 4 1 ( wiped film evaporator ) で実施することができるが、この分離では、脱水されたプロピレンカーボネートが( i ) プロピレンカーボネート留分と( ii ) フォトレジスト固形物留分に分離される。フォトレジスト固形物留分は、プロピレンカーボネート中に重合体物質などのフォトレジスト材料を含んでいる。

【 0 0 6 0 】 蒸発器 4 1 の圧力は、約 2 5 トル未満、たとえば約 5 ないし 1 5 トルに保つ。蒸発器 4 1 の温度は、約 1 2 0 °C より高く保つ。

【 0 0 6 1 】 この第 2 段分離 4 1 により、頂部生成物として約 9 8 ないし 9 9 重量%のプロピレンカーボネートと、底部生成物(高沸点残渣)としてプロピレンカーボネート中のフォトレジスト材料が得られる。

【 0 0 6 2 】 第 2 段分離 4 1 の頂部生成物は脱水済みの蒸発させたプロピレンカーボネートであり、分留手段 7 1 に送られる。この分留手段は、図 5 に示した形式の充填塔 7 1 でよいが、これを使って、脱水済みの蒸発させたプロピレンカーボネートがさらに、蒸気圧のより高いプロピレングリコール留分と、蒸気圧のより低いプロピレンカーボネート留分に分離される。

【0063】任意選択で、第2段41の底部生成物からもプロピレンカーボネートを回収することができる。この底部生成物は、環状アルキレンカーボネート溶剤、たとえばプロピレンカーボネート中のフォトレジスト材料であり、約90ないし98%のプロピレンカーボネート残留固形物を含んでいる。

【0064】本発明のもう1つの代替方法によれば、蒸発器41の底部生成物は別の蒸発段61に、その後、分留手段71-71aに送られる。第2蒸発器の頂部生成物は、図2に示すような分留装置71-71aに送られる。蒸発器61の底部生成物は、重合体に富んだ物質であり、排出される。

【0065】分留ステップ71の生成物は、重合体物質を実際上含まない分留生成物である。重合体物質を実際上含まないとは、プロピレンカーボネート生成物のカラー値が(白金コバルト標準を基準として)20APHA未満という意味である。この分留生成物は水をも実質上含まず、水の含有量は0.050重量%未満である。

【0066】蒸発器またはポット中の底部生成物である環状アルキレンカーボネート、たとえば高純度のプロピレンカーボネートを、カーボネートを劣化させずに回収するには、塔内圧力を慎重に維持しなければならない。分留手段71の頂部圧は15トル未満、通常は約6ないし10トルであることが好ましく、底部圧は約35トル未満、通常は約20トルであることが好ましい。

【0067】高純度の環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを高収量で回収するために重要なのは、工程中の環状アルキレンカーボネートの損失を最小限にすることである。プロピレンカーボネートは固形物と一緒に失われるだけではなく、化学的にも、たとえば加水分解生成物などの副生成物の形成によって失われる。

【0068】こうした工程中損失経路の制御には、低い操作温度と高温にさらす時間を最小限にすること、及び水を実質上含まないことが必要である。操作温度及び熱入力表面への露出時間を最小限に保つのは、環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートの分解速度を遅くするためである。

【0069】温度と伝熱表面への露出時間を低く抑えるには、実質上真空の条件下での処理が必要である。実質上真空の条件では、環状アルキレンカーボネート・ストリーム、たとえばプロピレンカーボネート・ストリームを高温度に加熱する必要性が減り、また、加熱不要となる場合さえある。有害な副生成物を生じないと思われる上限温度は160℃である。好都合な設計及び操作温度の限界は、環状アルキレンカーボネートの開放式引火点である。プロピレンカーボネートの開放式引火点は132℃である。プロピレンカーボネートの場合、132℃の開放式引火点より低い温度で処理を行うと、燃焼及び爆発の危険を最小限に抑えることが可能となる。これによ

って、損傷を抑える構造ならびに耐燃性耐爆性の回収装置の必要が緩和される。さらに、低温では分解速度も下がる。

【0070】別の実施例では、窒素ブランケットが使用できる。窒素ブランケットにより、爆発の可能性が低下し、より高品質の生成物がもたらされる。

【0071】さらに、工程中で早期に水が除去される場合、たとえば加水分解によるプロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネートの分解を最小限に抑えることが可能になる。これらの考慮から図1、図2及び上記の個々の工程ステップに示す工程シーケンスが実施される。

【0072】次に個々の工程ステップに話を移すと、工程の第1ステップは水の除去である。これは、図3に示す、流下液膜式蒸発器などの短管形縦型熱交換器型蒸発器11で実施される。この短管形縦型熱交換器型蒸発器11は供給物ストリーム21を有し、それが蒸発器11中で底部生成物すなわち液体ストリーム23と頂部生成物すなわち気体ストリーム25に分離される。さらに、蒸発器の頂部に水、たとえば脱イオン水を供給することもできる。アルキレンカーボネート蒸気からこの水に伝達される熱が、アルキレンカーボネート蒸気を凝縮させる助けとなり、したがって頂部生成物25によるアルキレンカーボネートの損失が減少する。

【0073】水蒸気は、多管式熱交換器31の水蒸気取入口を経て熱交換器型蒸発器11に入る。水蒸気は胴側媒体である。ある実施例では、管39は、任意選択の下降管37の周囲に同心的に配置された蒸気上昇管である。ただし、下降管は蒸発器の必須部分ではない。

【0074】蒸発する供給物は管すなわち蒸気上昇管39中を上昇し、凝縮物は、たとえば下降管37が存在する場合、その中を通って戻る。水蒸気は、出口33を経て多管式熱交換器31から出る。

【0075】入力ストリーム21は、縦型熱交換器型蒸発器11に入る。蒸発器11内の圧力は、約20ないし25トルに保つ。供給物の温度を約120℃に上げて、水と他の揮発性化学種及び気体を液体ストリームからフラッシュ蒸発させる。

【0076】第1段分離11の液体生成物23が、第2段分離41への供給物である。第2段分離装置41は、図4では単一効用ぬぐい膜式蒸発器である。

【0077】単一効用ぬぐい膜式蒸発器41内の圧力は6ないし15トルに保ち、供給物ストリームを加熱して温度を約90ないし120℃に保つ。プロピレンカーボネートは蒸発し、凝縮して液体になり、除去される。残りの残渣ストリームは、レジスト残渣など低蒸気圧高沸点の成分を含み、それらの成分は非揮発性のこともある。レジスト残渣はプロピレンカーボネート中にある。

【0078】ぬぐい膜式蒸発器41などのぬぐい膜式蒸発器は、たとえば米国特許第4173246号明細書に

一般的に記載されている。

【0079】ぬぐい膜式蒸発器41は、鋼製槽などの円筒形槽42を有する。槽の内壁は、ステンレス鋼、超合金などの金属でよい。あるいは、内壁をたとえばガラスやエナメルでライニングしてもよい。エナメルとは、ほうろうを意味する。ほうろうは、ガラス状または部分的に脱ガラス化した無機物質である。ガラスまたはほうろうのライニングは鋼製槽42に付着する。

【0080】ぬぐい膜式蒸発器41は、蒸発器41の縦軸に沿って延びる回転式ワイパ・アセンブリ43をその特徴としている。回転式ワイパ・アセンブリ43は、回転シャフト44と、回転シャフト44から外側へ延びるアーム49と、アーム49の端部にあり、プロピレンカーボネートを槽42の内壁上に散布するためのブレード50を含んでいる。

【0081】回転シャフト44は、軸受46と、槽の上端にあるシール48中を延びるカップリング47とを介して、モータ45によって駆動される。

【0082】ぬぐい膜式蒸発器41の壁面は、スチーム・ジャケット52中の水蒸気によって加熱される。

【0083】操作に当っては、第1段蒸発器11のプロピレンカーボネート生成物23が、開口23を経てぬぐい膜式蒸発器41内に導入される。この液状供給物が分配装置51に送られる。遠心力と重力によってプロピレンカーボネートは分配装置51からアーム49の端部にあるブレード50に進む。ブレード50は、プロピレンカーボネートなどの環状アルキレンカーボネートを槽42の内面上に散布し、槽42中でスチーム・ジャケット52内の水蒸気によって環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートが加熱されて蒸気生成物を発生する。液状残渣は、円錐形の回収部53及び出口54に落下する。

【0084】第2段分離41の液体生成物は、さらに処理してもよく、たとえば下流側蒸発器61を使って、レジスト固形物を濃縮し、溶剤留出液の収率を高めることができる。下流側蒸発器61の最終残渣がこの工程の主要な廃棄物となる。

【0085】蒸発器41及び61からの蒸気は、フォトレジスト材料を実質上含まない環状アルキレンカーボネートであり、少量の他の揮発性物質と共に分留塔71に入る。分留塔71では、環状アルキレンカーボネートより揮発性の低い成分、たとえばレジストが蒸気相から凝縮する。この凝縮は、分留塔71の頂部に導入される還流ストリームによって行われる。液体ストリームは分留塔71の底部から出る。この液体ストリームは、系から除去してもよく、また前の段に再導入してもよい。分留塔の頂部生成物は、分留された高純度の環状アルキレンカーボネート・ストリームである。

【0086】第2段分離装置41ならびに下流側蒸発器61がある場合はその頂部生成物は、縦型充填塔71に

導入される。充填塔71の詳細は図5に示してある。

【0087】充填塔型分留塔71は図5に示されている。構造的には、充填塔71は、胴または本体72と、頂部にある凝縮器75と底部にある再沸器81を含む。供給物は、液体供給手段77を通して、液体分配装置91及びパッキング・リストレーナ93へ進み、分留塔71に導入される。液体分配装置91とパッキング・リストレーナ93は、供給物77と凝縮器帰還物82をパッキング95に通して又はその上で分配し、また任意選択的に液体再分配装置97で分配する。

【0088】上方に流れるガス、たとえば再沸器81からの帰還物85は、下方に流れる液体と接触する。こうして凝縮器75に低沸点高蒸気圧の頂部生成物82を供給する。これが凝縮器75の熱交換器81で凝縮されて、低沸点高蒸気圧の液体79として回収される。一方、再沸器81における高沸点低蒸気圧の生成物83は液体生成物86として回収される。残りの再沸器液は、熱交換器87によって蒸発させられる。

【0089】分留塔71内の動作圧力は、頂部の6ないし10トルから底部の15ないし20トルまで変化する。この装置内で分留が行われ、副生成物のプロピレングリコールなど揮発性のより高い留分は分留塔71の上端へ行つて凝縮し、揮発性のより低いプロピレンカーボネートは、その沸点で液体として分留塔71の底部内で循環する。頂部還流比及び底部再沸比の制御を含めて、通常分留塔操作法が適用される。

【0090】製造で再使用するのに適したプロピレンカーボネート生成物が、分留塔71の底部から排出される。

【0091】本明細書に記載した多段分離工程は、目に見える懸濁固形物を含み強い色をもつ不透明な汚染のひどい供給物から出発する。この供給物を処理して、懸濁固形物を含まず、カラー値が(白金-コバルト標準を基準として)20APHA未満の、透明な生成物が得られる。本発明の方法は、水の除去にも特に有効であり、水の含有量が供給物中の1.6重量%から回収されたプロピレンカーボネート生成物中の0.030重量%に減少する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の環状アルキレンカーボネート回収法の例の流れ図である。

【図2】本発明の環状アルキレンカーボネート回収法の他の例の流れ図である。

【図3】環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを水及び揮発性物質から初期分離する際に有用な単一効用縦管型熱交換器型蒸発器の断面図である。

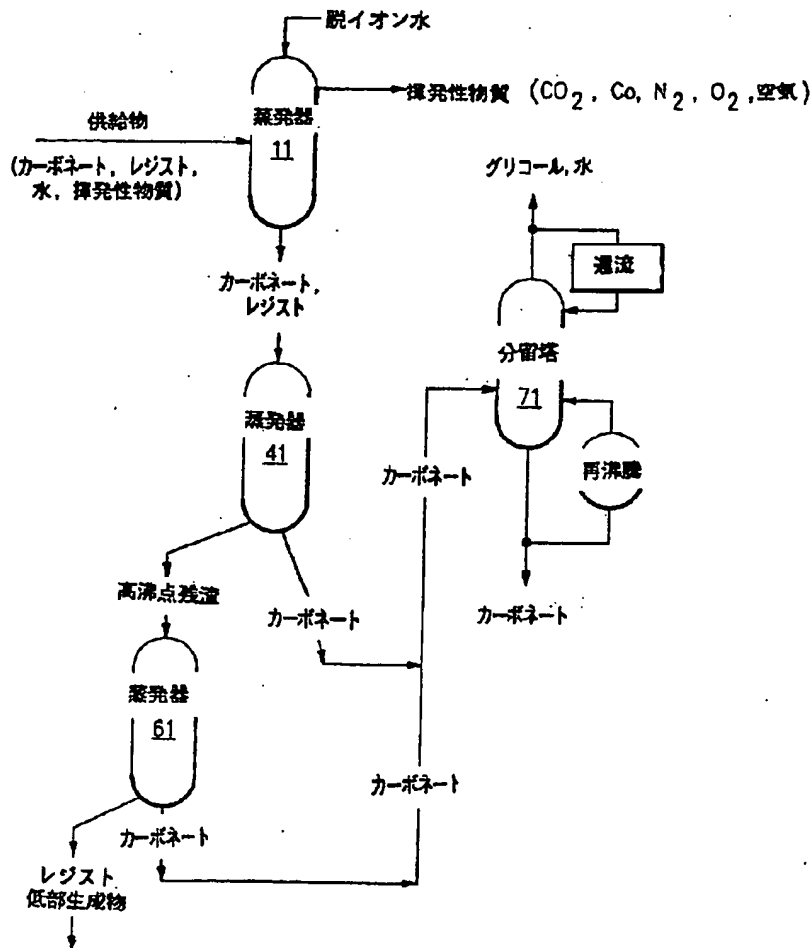
【図4】環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートを固形物から分離する際に有用なぬぐい膜式蒸発器の断面図である。

【 図5 】 環状アルキレンカーボネート、たとえばプロピレンカーボネートの固形物をアルキレングリコール汚染物質、たとえばプロピレングリコール汚染物質から分離する際に有用な充填膜式蒸留塔の断面図である。

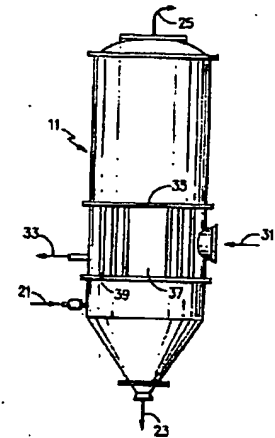
【 符号の説明 】

- 1 1 蒸発器  
4 1 蒸発器  
6 1 蒸発器  
7 1 分留塔

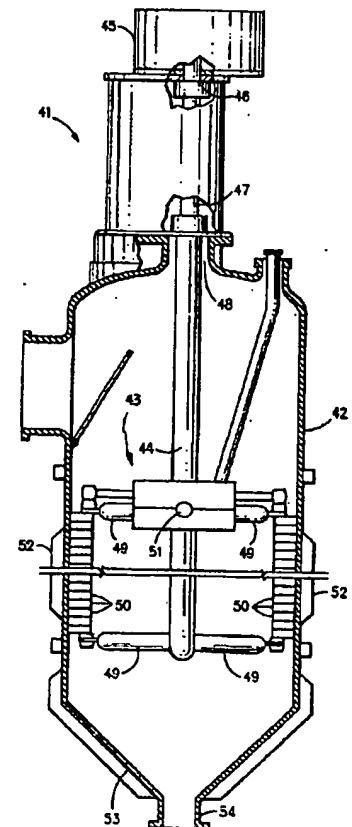
【 図1 】



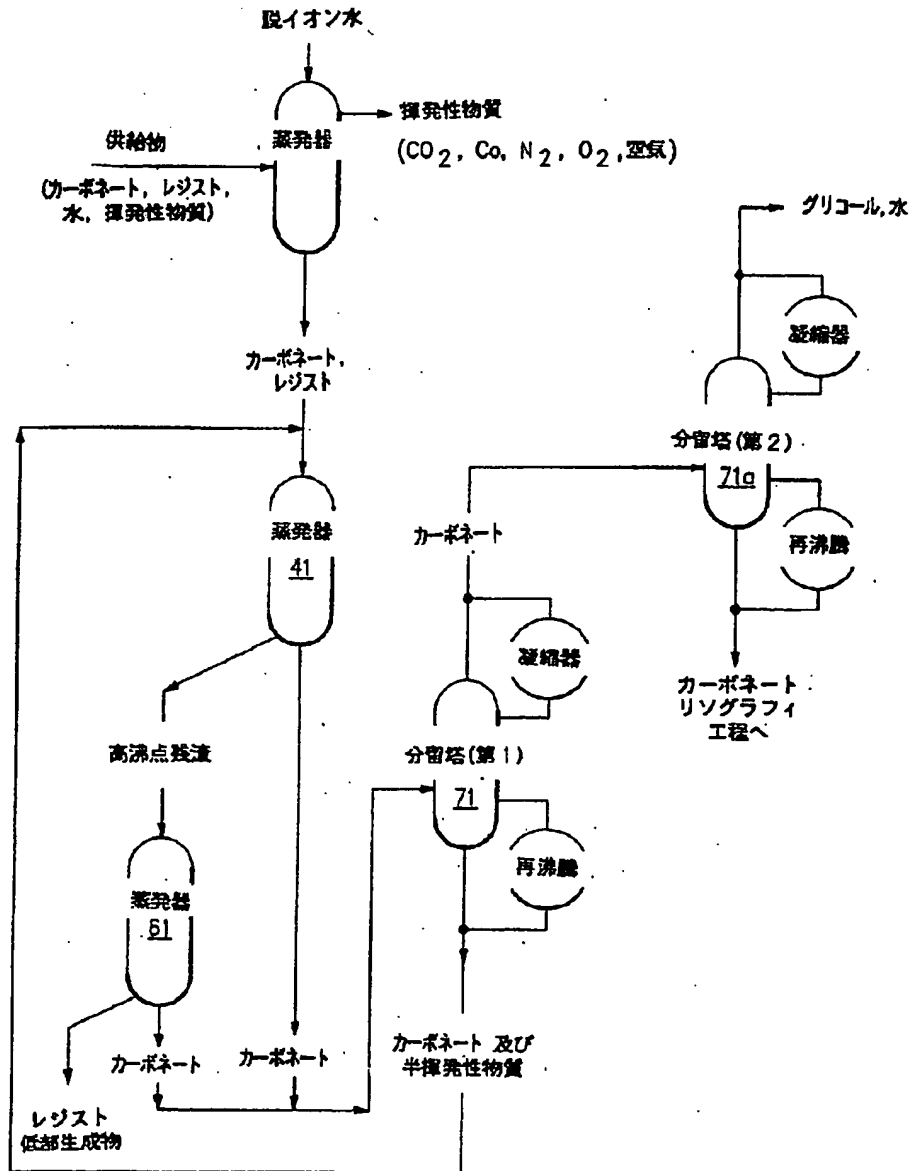
【 図3 】



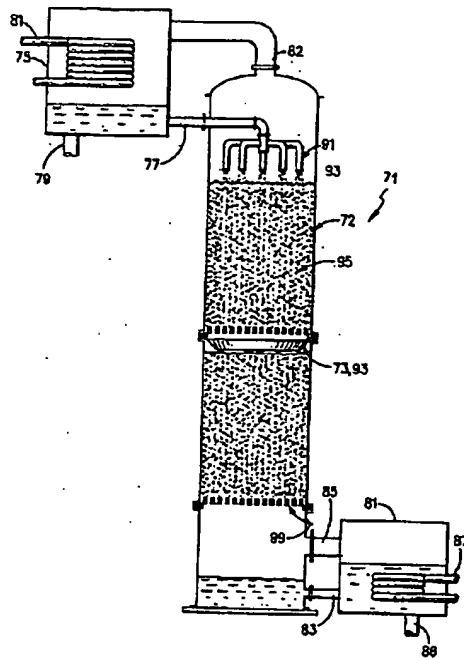
【 図4 】



【 図2 】



【 図5 】



フロント ページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/42		7124-2H		
H 0 1 L 21/027				
(72) 発明者	アニクマル・シー・バット		(72) 発明者	コンスタンティノス・パソマス
	アメリカ合衆国 13790 ニューヨーク州			アメリカ合衆国 13760 ニューヨーク州
	ジョンソン・シティー レイノルズ・ロード 1151			エンディコット コベントリー・ロード 75
(72) 発明者	ロス・ダブリュー・ケースラー		(72) 発明者	テリー・ディー・シンクレア
	アメリカ合衆国 13827 ニューヨーク州			アメリカ合衆国 13760 ニューヨーク州
	オウェゴ フォード・ロード 100			エンディコット イースト・メイン・ストリート 416
			(72) 発明者	ジェローム・ジェイ・ワグナー
				アメリカ合衆国 13760 ニューヨーク州
				エンディコット ウェスト・フランクリン・ストリート 413

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**